

無機・物理化学

【問1】フッ化水素 HF の化学結合について、以下の設問に答えよ。

図1のように、HF 分子の分子軌道を、結合軸を z 軸として原子軌道の1次結合で近似する場合、(A)主に水素原子 H の $1s$ 原子軌道 $\phi^H(1s)$ とフッ素原子 F の $2p_z$ 原子軌道 $\phi^F(2p_z)$ とが分子軌道を形成する。ただし、 e は電気素量、 R は原子間の距離とする。

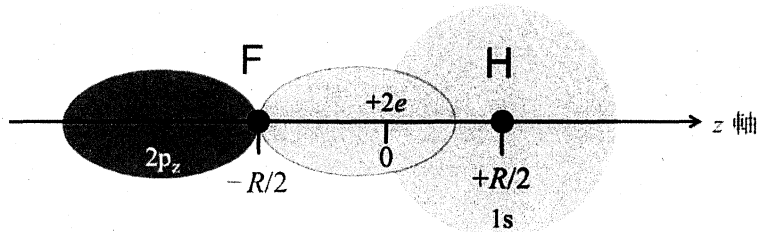


図1 HF 分子の分子軌道における原子軌道の重なり

その分子軌道の波動関数 ψ は、実数 λ を用いて

$$\psi = N(\phi^H(1s) + \lambda\phi^F(2p_z)) \quad (1)$$

と表される。ただし、 N は規格化定数である。

HF 分子では、H 原子よりも F 原子の電気陰性度が大きく、価電子は F 原子に偏って存在し、双極子モーメント μ を有する極性分子となる。このような電子の偏りの程度をイオン性 I (%) として、双極子モーメント μ は、

$$\mu = 2e|\bar{z}| = \frac{I}{100}eR \quad (2)$$

と表される。ここで、 \bar{z} は HF 分子の結合を形成する 2 つの電子の負電荷の重心位置で、分子軌道の波動関数 ψ を用いて、

$$\bar{z} = \int_{-\infty}^{+\infty} z\psi\psi dx dy dz \quad (3)$$

で求められる。

- 1) 規格化定数 N を求めよ。ただし、 $\phi^H(1s)$ と $\phi^F(2p_z)$ の重なり積分を S ($0 < S < 1$) とする。
- 2) 下線(A)について、その理由を述べよ。ただし、各原子軌道のエネルギーは、表1の通りである。

表1 H原子の1s軌道, およびF原子の1s, 2s, 2p軌道のエネルギー準位

	H	F
1s	-13.6 eV	-697 eV
2s		-40.1 eV
2p		-18.6 eV

- 3) F原子のその他の原子軌道1s, 2s, 2pも含め、HとFの原子軌道準位とHFの分子軌道準位のおよその関係, およびHF分子の10個の電子配置を図2の例にならって示せ。

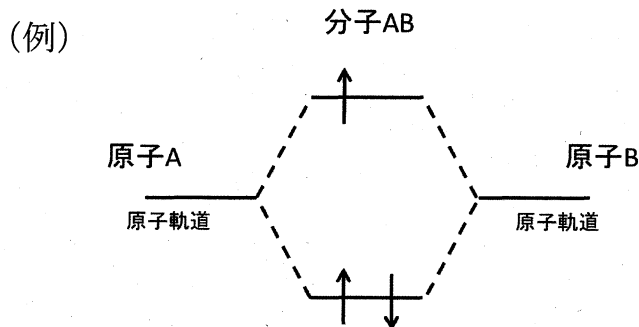


図2 原子軌道準位と分子軌道準位の関係, および分子の電子配置

- 4) (1)式の分子軌道の波動関数で、結合性軌道では実数 λ の2乗値は1より大きいか、小さいか、理由とともに答えよ。
- 5) 結合を形成する2つの電子の負電荷の重心位置 \bar{z} を求めよ。
ただし、 $\int_{-\infty}^{+\infty} z\phi^H(1s)\phi^F(2p_z)dxdydz$ の項は小さいので無視できるものとする。
- 6) イオン性 I を結合性軌道の実数 λ と重なり積分 S を用いて表せ。
- 7) HF分子のイオン性の実測値は43%である。重なり積分の値が通常分子でおよそ1/3であることから $S=1/3$ として、結合性軌道の実数 λ の値を有効数字3桁で求めよ。

【問2】水の活量に関する次の設問に答えよ。

- 1) 水溶液と気液平衡にある水蒸気の化学ポテンシャルが

$$\mu_w(g) = \mu_w^\circ + RT \ln(p_w/p^\circ) \quad (1)$$

と表されることを用い、水溶液中の水の活量 a_w が

$$a_w = p_w/p_w^* \quad (2)$$

と表されることを示せ。ここで w は水、記号 $*$ は純物質、記号 $^\circ$ は標準状態を表し、(g): 気相、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 p° : 標準圧、 p_w : 水の部分蒸気圧、 p_w^* : 水の蒸気圧である。

- 2) 塩の水溶液における水の活量を測定するために〔実験 I〕および〔実験 II〕を行った。気相中の水の物質量は液相中のそれに比べ、無視できるほど小さいとする。イオンや塩は揮発しない。25°C での水の蒸気圧は 3168 Pa である。

〔実験 I〕 NaCl 水溶液中での水の活量と NaCl の質量モル濃度との関係を調べる。水 1.000 g に NaCl を溶解し、 $4.000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の NaCl 水溶液を調製した。容器から空気を追い出した後、密閉して 25°C で気液平衡とした。このとき水の蒸気圧を測定したところ 2697 Pa となり、これより水の活量を と計算した。このようにして水の活量の NaCl の質量モル濃度依存性を調べた。

〔実験 II〕 水 1.000 g に NaCl または KCl を溶解して得た $4.000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の NaCl 水溶液および KCl 水溶液を図 3 に示す容器 1, 2 にそれぞれ入れた。容器上部はつながっており水蒸気は互いに移動できる。容器から空気を追い出して 25°C で気液平衡とした。このとき容器 1 において NaCl の濃度は $3.770 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ となった。これは mg の_(A)水が KCl 溶液から NaCl 溶液へ移動したためである。〔実験 I〕の結果を利用し、この NaCl 溶液中での水の活量は 0.8615 であることがわかった。一方、容器 2 では KCl の濃度は $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ となり、このときの KCl 溶液中での水の活量は である。

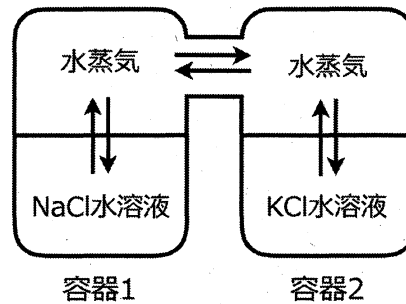


図3 実験IIで用いる容器

- 空欄 を計算せよ。
- 空欄 を計算せよ。
- 下線(A)で水が移動した理由を、溶質の特性を考慮して40字以内で述べよ。
- 空欄 を計算せよ。
- 空欄 を答えよ。
- 〔実験II〕においてNaCl水溶液とKCl水溶液がともに理想希薄溶液である場合、気液平衡に達したときのNaClの濃度は初濃度 $4.000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ に比べてどうなるか、理由とともに答えよ。